

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-021964

(43)Date of publication of application : 23.01.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-176820

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.07.1996

(72)Inventor : KUBOTA TADAHICO
YASUNAMI SHOICHIRO
MAEKAWA YUKIO

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery which has excellent charging and discharging cycle characteristics, high discharging voltage, high capacity, and high safety and is manufactured at improved production efficiency by using a specified negative electrode material and solid electrolytic substances.

SOLUTION: This nonaqueous secondary battery comprises a positive electrode active material, a negative electrode material mainly consisting of chalcogen compounds and/or oxides containing one or more elements selected from Sn, Al, B, P, Si, and Ge, and a nonelectrolytic substance containing a lithium salt and a solid electrolytic substance is added as a constituent of the non-aqueous electrolytic substance. It is preferable that a polymer solid electrolytic substance is used as the constituent component of the nonaqueous substance and poly, polysiloxane, polymethacrylic ester, polyacrylic ester, polyphosphazene, etc., are examples of the substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21964

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	B
	4/02		4/02	Z
	4/58		4/58	D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平8-176820

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月5日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地(72) 発明者 堀田 忠彦
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内(72) 発明者 安波 昭一郎
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内(72) 発明者 前川 幸雄
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

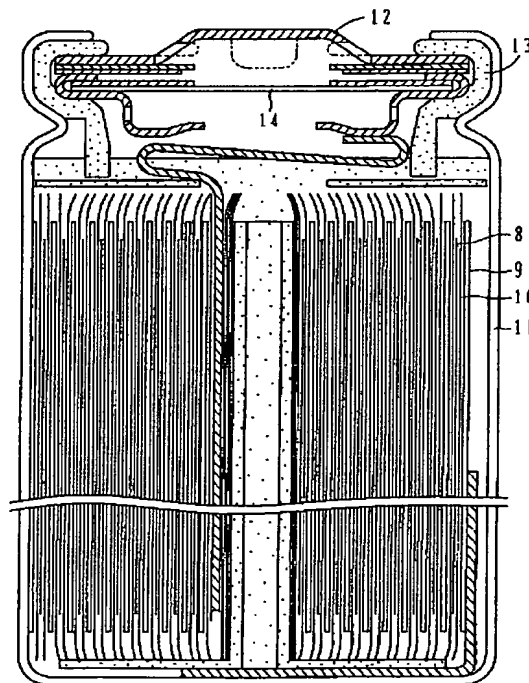
(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水二次電池とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な充放電サイクル特性、放電電圧、高容量を有し、更に製造時の生産効率が改善された安全性の高い排水二次電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 正極活物質、リチウムを挿入、放出する Sn、Al、B、P、Si、Ge から選ばれる少なくとも1種の原子を含むカルコゲン化合物及び/又は酸化物を主体とする負極材料、リチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池であって、該非水電解質の構成成分として固体電解質を含有していることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、リチウムを挿入、放出する Sn、Al、B、P、Si、Ge から選ばれる少なくとも1種の原子を含むカルコゲン化合物及び／又は酸化物を主体とする負極材料、リチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池であって、該非水電解質の構成成分として固体電解質を含有していることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該非水電解質の構成成分として高分子固体電解質を含有していることを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】 該非水電解質の構成成分として少なくとも1種の有機溶媒および高分子固体電解質を含有していることを特徴とする請求項2記載の非水二次電池。

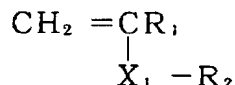
【請求項4】 該非水電解質の構成成分として少なくとも1種の有機溶媒および高分子固体電解質および多孔質膜を含有していることを特徴とする請求項3記載の非水二次電池。

【請求項5】 該高分子固体電解質が下記一般式

(1)、(2)、(3)、(4) で表される少なくとも一つの単量体を重合させて得られる高分子マトリックスからなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水二次電池。

一般式(1)

【化1】



式中 R₁ は水素原子またはメチル基を表す。X₁ は二価の連結基を表し、R₂ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基を表す。

一般式(2)



(式中 M¹ は、Al、B、P、Si、Ge から選ばれる少なくとも1種以上の元素、M² は周期律表1族元素、第2族元素、第3族元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を表し、aは0.2以上2以下の数字、bは0.01以上1以下の数字で0.2 < a + b < 2、cは1以上6以下の数字を表す) で示される非晶質酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水二次電池。

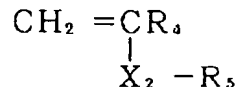
【請求項8】 少なくとも該負極材料を含む水性分散物が導電性支持体に塗布、乾燥されて成る負極を用いることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の非水二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

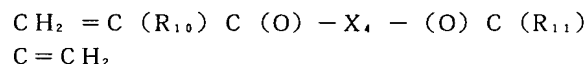
【発明の属する技術分野】 本発明は、良好な放電容量、充放電サイクル寿命等の充放電特性を有し、更に製造時

* 【化2】



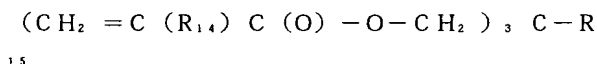
R₄ は R₁ と同義であり、X₂ は X₁ と同義またはシアノ基である。R₅ は - (CH (R₆) CH (R₇) O) - R₈ または X₃ - R₉ である。R₆ は水素原子またはアルキル基であり、R₇ は R₆ と同義である。m は 1 以上 5 0 以下の整数であり、X₃ は炭素数 1 以上 1 0 以下のアルキレン基であり、R₈ は鎖状エーテル以外の極性基を表す。

一般式(3)



R₁₀、R₁₁ は R₁ と同義である。X₄ は -NH-X₅、-NH- または -O-X₆、-O- である。X₅ はアルキレン基または - (CH (R₁₂) CH (R₁₃) O) n- 基である。R₁₂、R₁₃ は R₆ と同義である。n は 1 以上 2 0 以下の整数である。

一般式(4)



R₁₄ は炭素数 1 以上 1 0 以下のアルキル基を表す。

【請求項6】 該高分子固体電解質が請求項5記載の一般式(1)および／または(2)および(3)および／または(4)およびエチレン性不飽和基を一つ有し、側鎖に架橋性基を有する単量体を重合させて得られるラテックスであり、該ラテックスを多孔質膜上に塗布、乾燥することにより形成される高分子固体電解質膜からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水二次電池。

【請求項7】 該負極材料の少なくとも1種が、一般式(6)



の生産効率が改善された非水二次電池に関するものであり、特に非水電解質の構成成分として少なくとも1種の固体電解質を含有している非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水二次電池用負極材料としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状金属自体の活性が高く、発火する危険をはらんでいる。これに対して、最近、リチウムを挿入放出することができる焼成炭素質材料が実用されるようになってきた。この炭素質材料の欠点は、それ自体が導電性をもつので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出することがあり、結局、樹枝状金属を析出してしまふことになる。これを避けるために、充電器を工夫したり、正極活物質量を少なくして、過充電を防止する方法を採用したりしている

が、後者の方法では、活物質の量が限定されるので、そのため、放電容量も制限されてしまう。また炭素質材料は密度が比較的小さいため体積当りの容量が低いという二重の意味で放電容量が制限されてしまうことになる。

【0003】一方、リチウム金属やリチウム合金または炭素質材料以外の負極材料としては、リチウムを吸蔵・放出することができる TiS_2 、 $LiTiS_2$ （米国特許第3,983,476号）、ルチル構造の遷移金属酸化物、例えば、 WO_2 （米国特許第4,198,476号）、 Li 、 $Fe(Fe_2)O_4$ などのスピネル化合物（特開昭58-220,362号）、電気化学的に合成された Fe_2O_3 のリチウム化合物（米国特許第4,464,447号）、 Fe_2O_3 のリチウム化合物（特開平3-112,070号）、 Nb_2O_5 （特公昭62-59,412号、特開平2-82,447号）、酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 （特開平3-291,862号、同6-231,765号）、アモルファス V_2O_5 （特開平4-223,061号）、リチウムを挿入した低酸化数金属酸化物 Li_xMO （ M は Mn 、 Ti 、 Zn 特開平6-176,758号）、リチウムイオンを挿入することにより結晶の基本構造を変化させた遷移金属酸化物を負極材料とする（欧州特許0567149号）ことが知られている。これらの化合物はいずれも酸化還元電位が高いので、3V級の高放電電位を持ち、かつ高容量の非水二次電池は実現されていない。

【0004】2価の珪素を主体とした負極材料を用いた例（特開平6-325,765号、欧州特許0582173号、同0615296号）もあるが、サイクル寿命が極めて短いという欠点を有している。

【0005】 SnO およびこれを主体とした化合物を負極材料に適用した例として、特開平6-275,268号と特開平6-338,325号があるが、いずれも実用に供する事のできるサイクル寿命を得ることが不可能であった。

【0006】また、電池製造後、充電したのち保管して容量の劣化するものは不良品としていたが、得率を上げるために不良品率を改善するという問題もあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、良好な充放電サイクル特性、放電電圧、高容量を有し、更に製造時の生産効率が改善された安全性の高い非水二次電池を得ることである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、正極材料、負極材料、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池であって、酸化物、および／またはカルコゲナイドである負極材料と該非水電解質の構成成分として固体電解質を含有している非水二次電池により達成することができた。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について説明する。

【0010】1. 正極活物質、リチウムを挿入、放出する Sn 、 Al 、 B 、 P 、 Si 、 Ge から選ばれる少なくとも1種の原子を含むカルコゲン化合物及び／又は酸化物を主体とする負極材料、リチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池であって、該非水電解質の構成成分として固体電解質を含有していることを特徴とする非水二次電池。

【0011】2. 該非水電解質の構成成分として高分子固体電解質を含有している前記1記載の非水二次電池。

【0012】3. 該非水電解質の構成成分として少なくとも一種の有機溶媒および高分子固体電解質を含有している前記2記載の非水二次電池。

【0013】4. 該非水電解質の構成成分として少なくとも一種の有機溶媒および高分子固体電解質および多孔質膜を含有している前記1、2、3記載の非水二次電池。

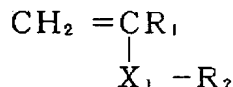
【0014】5. 該高分子固体電解質が下記一般式

(1)、(2)、(3)、(4)で表される少なくとも一つの単量体を重合させて得られる高分子マトリックスからなることを特徴とする前記1～4記載の非水二次電池。

【0015】一般式(1)

【0016】

【化3】

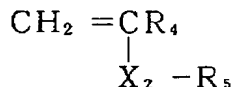


【0017】式中 R_1 は水素原子またはメチル基を表す。 X_1 は二価の連結基を表し、 R_2 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基を表す。

【0018】一般式(2)

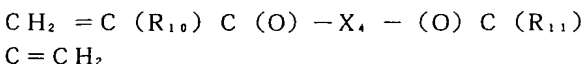
【0019】

【化4】



【0020】 R_4 は R_1 と同義であり、 X_2 は X_1 と同義またはシアノ基である。 R_5 は $-(CH(R_6))_mCH(R_7)O-$ 、または X_3-R_6 である。 R_6 は水素原子またはアルキル基であり、 R_7 は R_6 と同義である。 m は1以上50以下の整数であり、 X_3 は炭素数1以上10以下のアルキレン基であり、 R_8 は鎖状エーテル以外の極性基を表す。

【0021】一般式(3)



R_{10} 、 R_{11} は R_1 と同義である。 X_4 は $-NH-X$ 、 $-NH-$ または $-O-X$ 、 $-O-$ である。 X_5 はアルキレン基または $-(CH(R_{12})CH(R_{13})O)_n-$ 基である。 R_{12} 、 R_{13} は R_5 と同義である。 n は1以上20以下の整数である。

【0022】一般式(4)



15

R_{15} は炭素数1以上10以下のアルキル基を表す。 *



(式中 M^1 は、Al、B、P、Si、Geから選ばれる少なくとも1種以上の元素、 M^2 は周期律表1(IA)族元素、第2(IIA)族元素、第3(IIIA)族元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を表し、 a は0.2以上2以下の数字、 b は0.01以上1以下の数字で0.2 < $a + b$ < 2、 c は1以上6以下の数字を表す)で示される非晶質酸化物であることを特徴とする前記1または2に記載の非水二次電池。

【0025】8. 少なくとも該負極材料を含む水性分散物が導電性支持体に塗布、乾燥されて成る負極を用いることを特徴とする前記1～7記載の非水二次電池の製造方法。

【0026】以下、本発明の技術について詳述する。固体電解質は無機固体電解質、高分子固体電解質のいずれも使用できる。無機固体電解質としては、カチオンの導電性を有するものであれば結晶性、非結晶性いずれも使用できるが、好ましくはアルカリイオン導電性固体電解質であり、さらに好ましくはリチウムイオン導電性固体電解質である。以下に、リチウムイオン導電性固体電解質の例を示すが、無論これらに限定されるものではない。具体的には LiI 、 $LiI-Al_2O_3$ 系、 Li_3N 、 $Li-\beta-Al_2O_3$ 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 系、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 系、 $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $B_2S_3-Li_2S-LiI$ 系、 GeS_2-Li_2S-LiI 系、 SiS_2-Li_2S-LiI 系等である。

【0027】本発明において用いられる高分子固体電解質はリチウム塩を溶解および、または分散できるものであれば使用できる。例えば、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミン、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリフォスファゼン、ポリアクリルアミド、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリアセタール、セルロースなどである。

【0028】中でも好ましくは、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリウレタン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテルなどであり、更に好ましくはポリエーテル、ポリシロキサン、ポリメタク※50

*【0023】6. 該高分子固体電解質が前記5記載の一般式(1)および/または(2)および/または(3)および/または(4)および架橋性基を有する単量体を重合させて得られるラテックスであり、該ラテックスを多孔質膜上に塗布、乾燥することにより形成される高分子固体電解質膜からなることを特徴とする前記1、2、3記載の非水二次電池。

【0024】7. 該負極材料の少なくとも1種が、一般式(6)



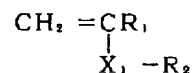
※リル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリフォスファゼンである。

【0029】高分子固体電解質として特に好ましくは下記一般式(1)、(2)、(3)、(4)で表される少なくとも一つの単量体を重合させて得られる高分子マトリックスである。

【0030】一般式(1)

【0031】

【化5】

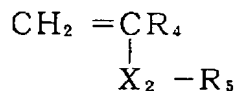


【0032】式中 R_1 は水素原子またはメチル基を表す。 X_1 は二価の連結基を表し、好ましくは $-C(O)O-$ 、 $-C(O)NR$ 、 $-$ 基である。 R_2 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基を表す。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基として好ましくは炭素数1以上20以下であり、更に好ましくは1以上15以下であり、特に好ましくは1以上10以下である。アラルキル基として好ましくは炭素数7以上30以下であり、更に好ましくは7以上20以下であり、特に好ましくは7以上15以下である。アリール基として好ましくは炭素数6以上30以下であり、更に好ましくは6以上20以下であり、特に好ましくは6以上15以下である。 R_3 は水素原子または炭素数1以上10以下のアルキル基、更に好ましくは水素原子または炭素数1以上5以下のアルキル基、特に好ましくは水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基である。

【0033】一般式(2)

【0034】

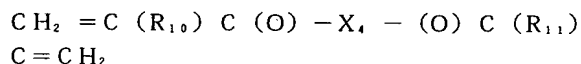
【化6】



【0035】 R_4 は R_1 と同義であり、 X_2 は X_1 と同義またはシアノ基である。 R_5 は $-(CH(R_6)CH(R_7)O)_n-$ 、 $-R_6$ または X_3-R_6 である。 R_6 は水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子またはメチル基である。R

、は R_6 と同義である。 m は1以上50以下の整数であり、好ましくは1以上30以下の整数であり、特に好ましくは1以上23以下の整数である。 X_3 は炭素数1以上10以下のアルキレン基、更に好ましくは、炭素数1以上5以下のアルキレン基、特に好ましくは、炭素数1以上3以下のアルキレン基を表す。 R_9 は鎖状エーテル以外の極性基を表し、好ましくは環状エーテル基、炭酸エステル基を表し、更に好ましくは3～12員環の環状エーテル基、5～7員環の環状炭酸エステル基、炭素数2～7の非環状炭酸エステル基（カルボニル基の炭素含む）であり、特に好ましくは3～8員環の環状エーテル基、5～6員環の環状炭酸エステル基、炭素数2～5の非環状炭酸エステル基（カルボニル基の炭素含む）である。

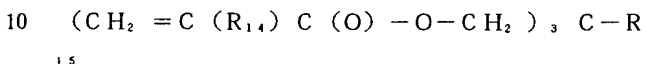
【0036】一般式(3)



R_{10} 、 R_{11} は R_1 と同義である。 X_4 は $-\text{NH}-\text{X}_5$ 、 $-\text{NH}-$ または $-\text{O}-\text{X}_5$ 、 $-\text{O}-$ である。 X_5 はアルキレン基または $-(\text{CH}(\text{R}_{12})\text{CH}(\text{R}_{13})\text{O})_n$ -基である。 R_{12} 、 R_{13} は R_6 と同義である。 n は1以上20*

*以下の整数であり、好ましくは1以上10以下の整数であり、特に好ましくは1以上5以下の整数である。アルキレン基として好ましくは、炭素数1以上10以下であり、更に好ましくは炭素数1以上5以下であり、特に好ましくは炭素数1以上3以下である。 $-(\text{CH}(\text{R}_{12})\text{CH}(\text{R}_{13})\text{O})_n$ -基として好ましくは $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ -、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ -、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$ -、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6$ -である。

【0037】一般式(4)



R_{14} は炭素数1以上10以下のアルキル基、更に好ましくは炭素数1以上5以下のアルキル基、特に好ましくは炭素数1以上3以下のアルキル基を表す。

【0038】以下に一般式(1)～(4)で表される単量体の具体例を示すが、無論これらに限定されるものではない。

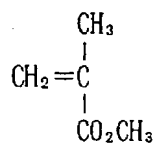
【0039】一般式(1)より誘導される化合物例

【0040】

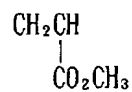
【化7】

9

A-1

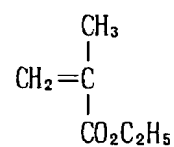


A-2

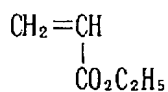


10

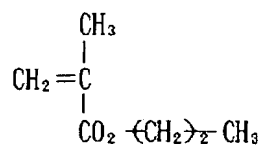
A-3



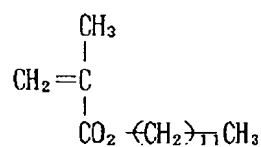
A-4



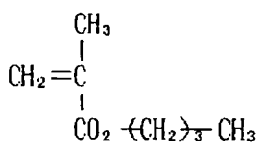
A-5



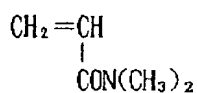
A-6



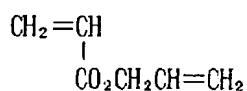
A-7



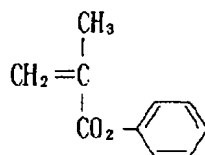
A-8



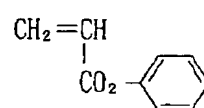
A-9



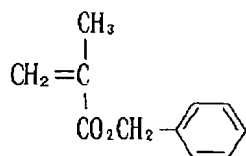
A-10



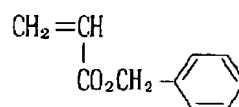
A-11



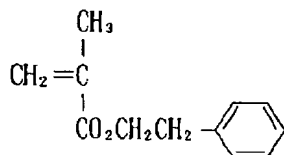
A-12



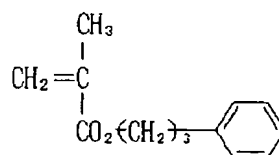
A-13



A-14



A-15



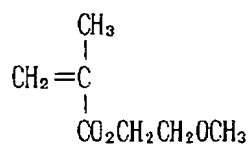
【0041】一般式(2)より誘導される化合物例
【0042】

* 【化8】

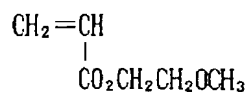
*

11

B-1

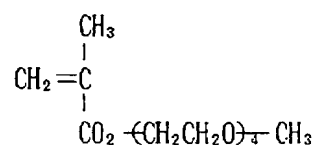


B-2

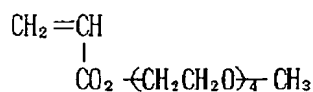


12

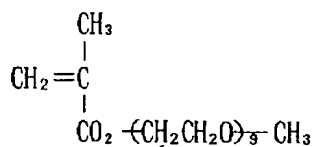
B-3



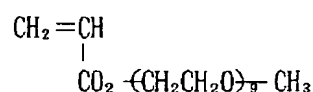
B-4



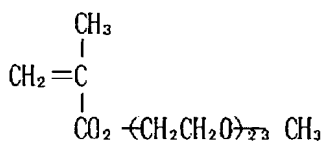
B-5



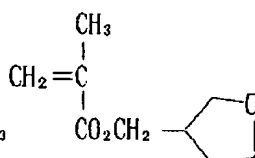
B-6



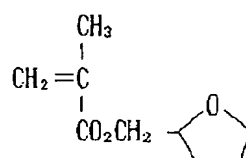
B-7



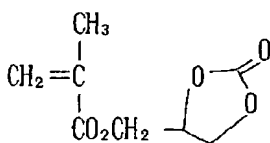
B-8



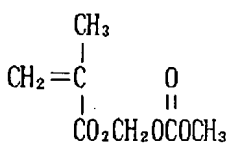
B-9



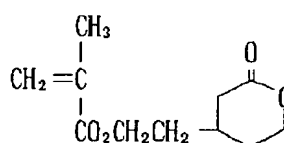
B-10



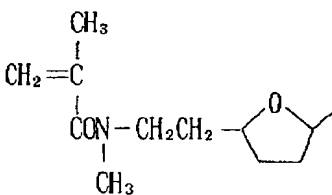
B-11



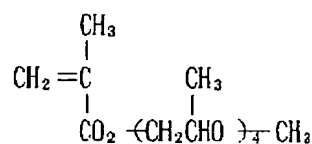
B-12



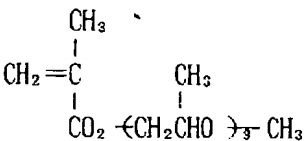
B-13



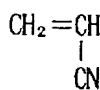
B-14



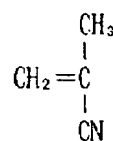
B-15



B-16



B-17

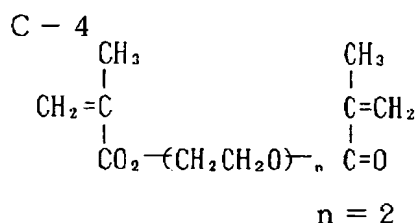
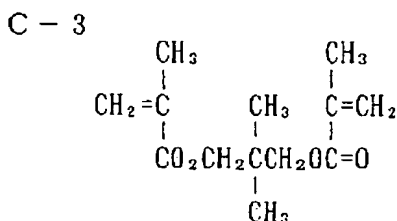
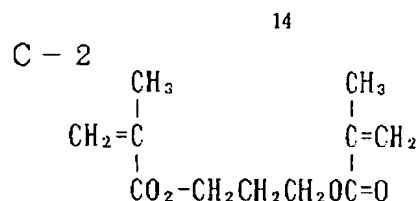
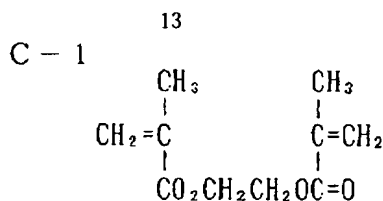


【0043】一般式(3)より誘導される化合物例

*【化9】

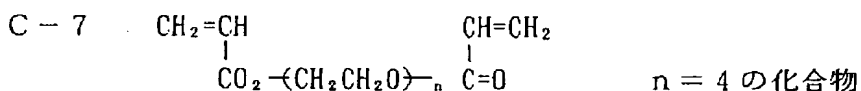
【0044】

*



C-5 C-4 において $n = 4$ の化合物

C-6 C-4 において $n = 9$ の化合物

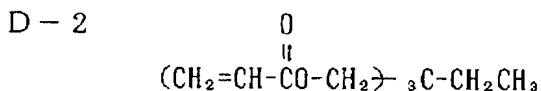
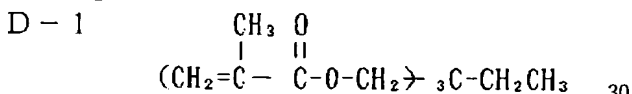


C-8 C-7 において $n = 9$ の化合物

【0045】一般式(4)より誘導される化合物例

【0046】

【化10】



【0047】一般式(1)で表されるモノマーは全モノマー中1mol%以上100mol%以下であることが好ましく、更に好ましくは10mol%以上95mol%以下であることであり、特に好ましくは10mol%以上90mol%以下である。

【0048】一般式(2)で表されるモノマーは全モノマー中1mol%以上100mol%以下であることが好ましく、更に好ましくは10mol%以上90mol%以下であることであり、特に好ましくは10mol%以上80mol%以下である。

【0049】一般式(3)で表されるモノマーは全モノマー中0mol%以上50mol%以下であることが好ましく、更に好ましくは3mol%以上40mol%以下であることであり、特に好ましくは5mol%以上30mol%以下である。

【0050】一般式(4)で表されるモノマーは全モノ

マー中0mol%以上50mol%以下であることが好ましく、更に好ましくは3mol%以上30mol%以下であることであり、特に好ましくは5mol%以上20mol%以下である。

【0051】本発明の一般式(1)～(4)に示される単量体を重合する方法としては、相当する単量体を加熱および、または放射線照射による重合法が用いられる。

【0052】加熱重合開始剤としては公知の加熱重合開始剤が使用でき、添加量としては0.01以上5mol%以下が好ましい。

【0053】加熱重合開始剤の例としては、アゾビス化合物、パーオキシド、ヒドロパーオキシド、レドックス触媒など、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、t-ブチルパーオクトエイト、ベンゾイルパーオキシド、イソプロピルパーカーボネートなどが挙げられる。

【0054】加熱重合温度としては、40～150℃が好ましく、更に好ましくは50～120℃である。

【0055】相当する単量体の放射線照射によって重合をさせる場合に用いられる放射線としては、紫外線、可視光線、電子線およびX線が好ましい。

【0056】放射線によって反応せしめる際には、放射線増感剤を加えておくことが反応を速やかに行わせる上で好ましい。この場合に用いることのできる増感剤の例としては、カルボニル化合物、アゾビス化合物、パーオキシド、イオウ化合物、ハロゲン化合物、酸化還元系化

合物、カチオン重合開始剤、ベンゾフェノン重合体等を挙げることができる。具体的には、N、N'-ジエチルアミノベンゾフェノン、1,2-ベンズアントラキノ、ベンズアンスロン、アセトフェノン、ベンゾイルパーオキシドなどである。

【0057】本発明の一般式(1)～(4)に示される単量体を重合する際には溶媒を用いてもよい。溶媒の具体例としては後述する有機溶媒、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど)、水、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、芳香族類(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)が挙げられる。

【0058】本発明の非水電解質において、高分子固体電解質とともに構成成分として用いることができる有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル(特開昭60-23,973号)、トリメトキシメタン(特開昭61-4,170号)、ジオキソラン誘導体(特開昭62-15,7*

*71号、同62-22,372号、同62-108,474号)、スルホラン(特開昭62-31,959号)、3-メチル-2-オキサゾリジノン(特開昭62-44,961号)、プロピレンカーボネート誘導体(特開昭62-290,069号、同62-290,071号)、テトラヒドロフラン誘導体(特開昭63-32,872号)、ジエチルエーテル(特開昭63-62,166号)、1,3-プロパンサルトン(特開昭63-102,173号)などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。その溶媒に溶けるリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ (特開昭57-74,974号)、低級脂肪族カルボン酸リチウム(特開昭60-41,773号)、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI (特開昭60-247,265号)、クロロボランリチウム(特開昭61-165,957号)、四フェニルホウ酸リチウム(特開昭61-214,376号)などの1種以上の塩を構成成分として挙げることができる。

【0059】以下に本発明にて用いられる好ましい高分子化合物例を表1に示すが無論これらに限定されるものではない。

【0060】

【表1】

化合物No.	一般式(1) の化合物	一般式(2) の化合物	一般式(3) の化合物	一般式(4) の化合物	(1)/(2)/(3)/(4) 重量比
P-1	A-1	B-3	C-1	D-1	50/40/ 5/ 5
P-2	A-5	B-3	C-2	---	40/50/10/ 0
P-3	A-10	B-4	C-5	---	30/60/10/ 0
P-4	A-10	B-9	C-6	---	20/70/10/ 0
P-5	A-11	B-3	C-5	---	30/65/ 5/ 0
P-6	A-11	B-10	C-6	D-1	60/30/ 5/ 5
P-7	A-12	B-3	C-5	---	20/70/10/ 0
P-8	A-12	B-4	C-6	---	40/50/10/ 0
P-9	A-12	B-6	C-7	---	60/35/ 5/ 0
P-10	A-12	B-10	C-8	D-1	70/20/ 5/ 5

【0061】本発明の高分子固体電解質は、

1. 高分子とリチウム塩の組み合わせで用いる場合、
2. 高分子とリチウム塩と有機溶媒の組み合わせで用いる場合、
3. 高分子とリチウム塩と有機溶媒と多孔質膜の組み合わせで用いる場合、があり、それぞれ目的によって使い分けられる。

【0062】本発明で用いられる多孔質膜としては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔または隙間のある材料が用いられる。更に安全性向上のためには、80℃以上で上記の隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが必要である。これらの隙間の閉塞温度は90℃以上、180℃以下である。

【0063】隙間の作り方は材料によって異なるが公知のいずれの方法であってもよい。多孔質フィルムの場合には、孔の形状は通常円形や楕円形で、大きさは0.05 μm から30 μm であり、0.1 μm から20 μm が好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。布の場合は隙間は繊維間の空隙であり織布不織布の作り方に依存する。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は20%から90%であり、35%から80%が好ましい。

【0064】本発明の多孔質膜の膜厚は、5 μm 以上100 μm 以下、より好ましくは10 μm 以上80 μm 以下の微多孔性のフィルム、織布、不織布などの布である。

【0065】本発明の多孔質膜は、エチレン成分を少なくとも20重量%含むものが好ましく、特に好ましいのは30%以上含むものである。エチレン以外の成分としては、プロピレン、ブテン、ヘキセン、フッ化エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アセタール化ビニルアルコールが挙げられ、プロピレンフッ化エチレンが特に好ましい。

【0066】本発明の高分子固体電解質と多孔質膜を併用する方法として多孔質膜上に単量体を塗布した後に加熱および/または放射線により重合する方法とラテックスを塗布乾燥する方法がある。

【0067】本発明で用いられるラテックスとしては前述の一般式(1)および/または(2)および/または(3)および/または(4)および重合可能なエチレン性不飽和基を一つ有し、架橋性基を側鎖に有する単量体を重合して得られる。

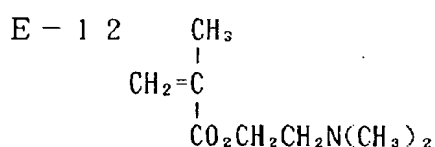
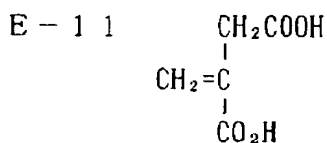
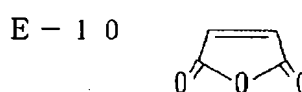
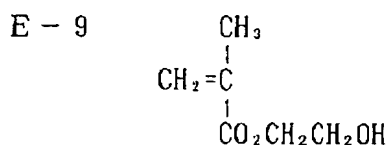
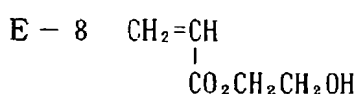
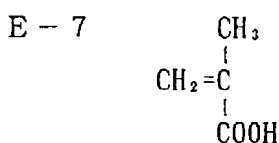
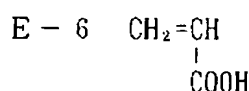
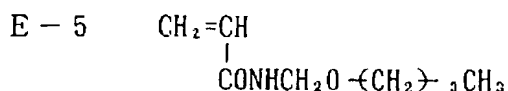
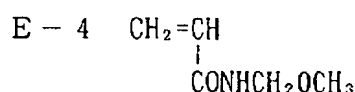
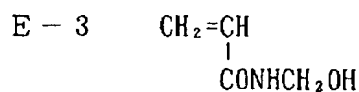
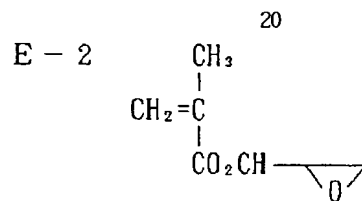
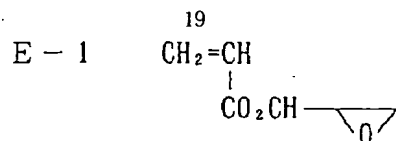
【0068】ここでいう架橋性基とはラテックスを乾燥する際ラテックス粒子間の架橋を行う化合物である。好ましくは、エポキシド基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物、水酸基、アミド基、N-メチロールアミド基、N-メチロールアミドのエーテル、イソシアネート*

*を含有するものであり、更に好ましくはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ビニルピリジン、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、無水イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、無水マレイン酸、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレインアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドメチルエステル、N-メチロールアクリルアミドエチルエステル、N-メチロールアクリルアミドプロピルエステル、N-メチロールアクリルアミド*n*-ブチルエステル、N-メチロールアクリルアミド*sec*-ブチルエステル、N-メチロールアクリルアミド*t*-ブチルエステルであり、特に好ましくは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドメチルエステル、N-メチロールアクリルアミドエチルエステル、N-メチロールアクリルアミドプロピルエステル、N-メチロールアクリルアミド*n*-ブチルエステルであり、これらは単独で用いることも2種以上用いることもできる。

【0069】以下に本発明で用いられる重合可能なエチレン性不飽和基を一つ有し、架橋性基を側鎖に有する単量体の例を示すが無論これらに限定されるものではない。

【0070】

【化11】



【0071】本発明のラテックスを重合する方法としては、乳化重合法、分散重合法で行うことができる。上記の重合法としては東京化学同人社刊の高分子化学実験法 1～50頁（1981年）化学同人社刊の高分子化学序論第2版218～243頁（1982年）およびディス

バージョン・イン・オーガニック・メディア；ケイ・ジェイ・バレットら（ジョン・ウィリー・サンズ社、1975年刊）に詳細に説明されている。

【0072】これらの重合法のうち特に好ましいのは乳化重合である。上記の乳化重合は水溶媒で一般にアニオン界面活性剤（例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルジ硫酸ナトリウム）、カチオン界面活性剤（例えばオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド）、ノニオン界面活性剤（例えばエマレックスNP-20（日本エマルジョン））、ゼラチン、ビニルアルコール等の中から選ばれた一つの乳化剤

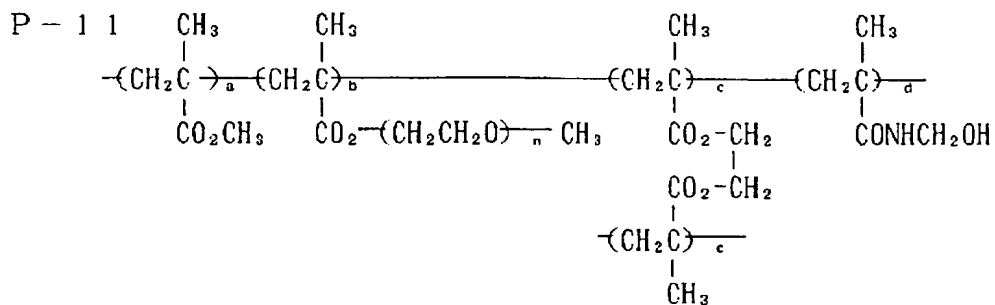
と、ラジカル重合開始剤（たとえば過硫酸カリウム、過硫酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムの混合物、V-50（和光純薬）等）の存在下で40℃～100℃、更に好ましくは50℃～80℃の温度で行われる。

【0073】また、本化合物を重合する際、ゴムラテックスを添加することが好ましい。添加するゴムラテックスとしては天然ゴムラテックスでも合成ゴムラテックスでもよい。用いることのできるものとしては、スチレン-ブタジエン系ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン系ラテックス（Nipol LX-206, 209（日本ゼオン）、JSR0561, 2108（日本合成ゴム））などである。

【0074】以下に本発明で用いられる好ましい高分子化合物例を示すが無論これらに限定されるものではない。式中数字はモル百分率を示す。

【0075】

【化12】



$$n = 9, a/b/c/d = 75/11/7/6$$

平均粒子径 120 nm のラテックス

P-12 P-11において $n = 9, a/b/c/d = 66/21/7/6$

平均粒子径 108 nm のラテックス

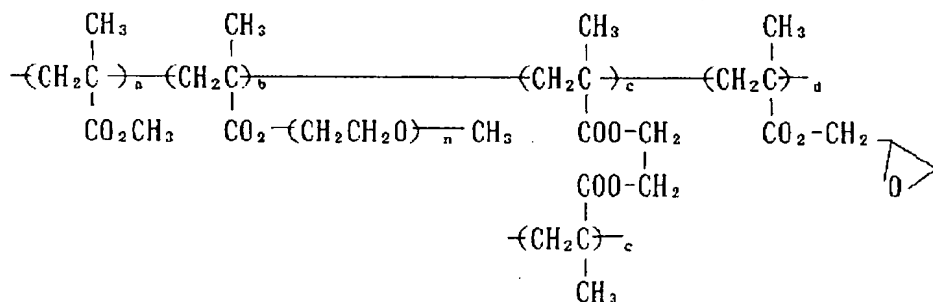
P-13 P-11において $n = 4, a/b/c/d = 66/21/7/6$

平均粒子径 110 nm のラテックス

P-14 P-11において $n = 4, a/b/c/d = 57/30/7/6$

平均粒子径 101 nm のラテックス

P-15



$$n = 4, a/b/c/d = 70/20/4/6$$

平均粒子径 99 nm のラテックス

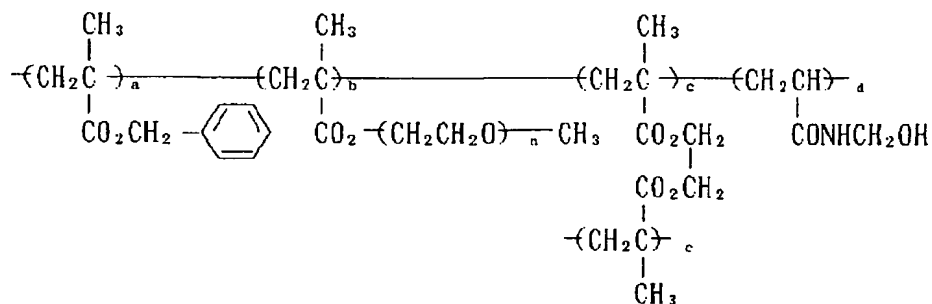
P-16 P-15において $n = 9, a/b/c/d = 75/15/4/6$

【0076】

【化13】

P-17 ²³ P-15において $n=9$ 、 $a/b/c/d=66/21/7/6$ ²⁴
 平均粒子径 115 nm のラテックス

P-18



$n=9$ 、 $a/b/c/d=64/26/4/6$

平均粒子径 113 nm のラテックス

P-19 P-18において $n=9$ 、 $a/b/c/d=60/20/4/16$
 平均粒子径 101 nm のラテックス

P-20 P-18において $n=9$ 、 $a/b/c/d=80/10/4/6$
 平均粒子径 97 nm のラテックス

P-21 P-18において $n=9$ 、 $a/b/c/d=55/30/4/11$
 平均粒子径 107 nm のラテックス

P-22 P-18において $n=4$ 、 $a/b/c/d=65/25/5/5$
 平均粒子径 121 nm のラテックス

P-23 P-18において $n=4$ 、 $a/b/c/d=55/35/5/5$
 平均粒子径 107 nm のラテックス

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \\ | & & | & & | & & \\ \text{-(CH}_2\text{C)-}_{64} & \text{---} & \text{-(CH}_2\text{C)-}_{26} & \text{---} & \text{-(CH}_2\text{C)-}_4 & \text{---} & \text{-(CH}_2\text{CH)-}_6 \\ | & & | & & | & & | \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{-} & \text{---} & \text{CO}_2\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_4\text{CH}_3 & & \text{CO}_2\text{-CH}_2 & & \text{CONHCH}_2\text{OCH}_3 \\ & & | & & | & & \\ & & \text{---} & & \text{CO}_2\text{-CH}_2 & & \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{-(CH}_2\text{C)-}_4 & & \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

平均粒子径 105 nm のラテックス

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{-(CH}_2\text{C)-}_{80} \\ | \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{-} \langle \text{benzene ring} \rangle \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{-(CH}_2\text{C)-}_{25} \\ | \\ \text{CO}_2\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_4\text{CH}_3 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{-(CH}_2\text{C)-}_4 \\ | \\ \text{CO}_2\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO}_2\text{CH}_2 \\ | \\ \text{-(CH}_2\text{C)-}_4 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{CH)-}_{11} \\ | \\ \text{CONHCH}_2\text{O(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3 \end{array}$$

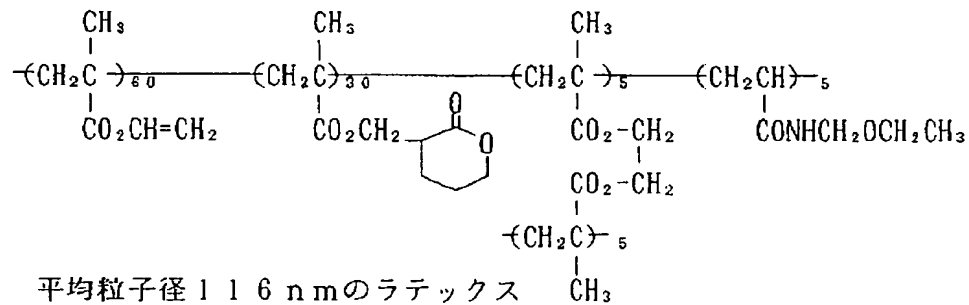
平均粒子径 111 nm のラテックス

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \\ | & & | & & | & & \\ \text{-(CH}_2\text{C)-}_{80} & \text{---} & \text{(CH}_2\text{C)-}_{30} & \text{---} & \text{(CH}_2\text{C)-}_4 & \text{---} & \text{(CH}_2\text{CH)-}_6 \\ | & & | & & | & & | \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-} & \text{---} & \text{CO}_2\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}_4\text{CH}_3 & & \text{CO}_2\text{CH}_2 & & \text{CONHCH}_2\text{OH} \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{CO}_2\text{CH}_2 & & \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{-(CH}_2\text{C)-}_4 & & \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

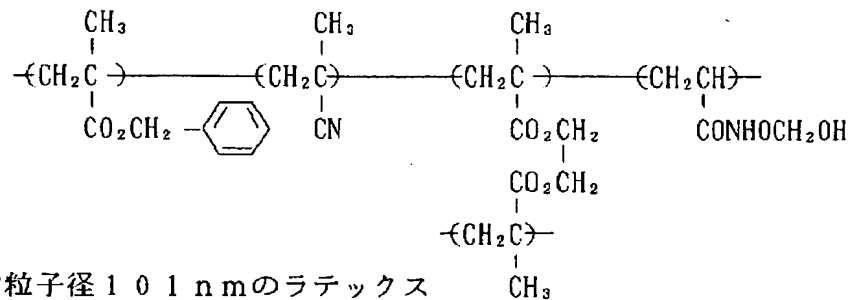
平均粒子径 123 nm のラテックス

【化 1 5】

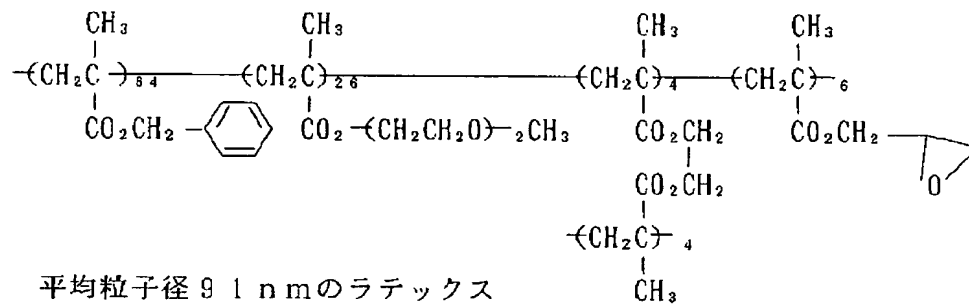
P-27



P-28



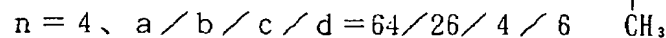
P-29



【0079】

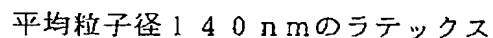
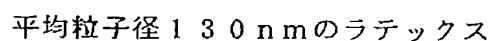
【化16】

30

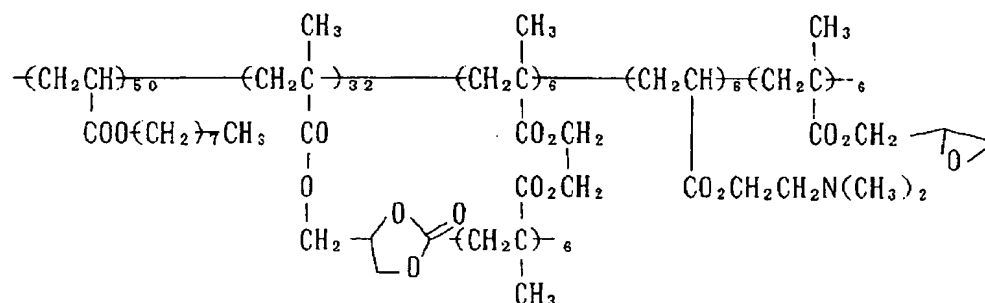


平均粒子径 109 nm のラテックス

平均粒子径 110 nm のラテックス

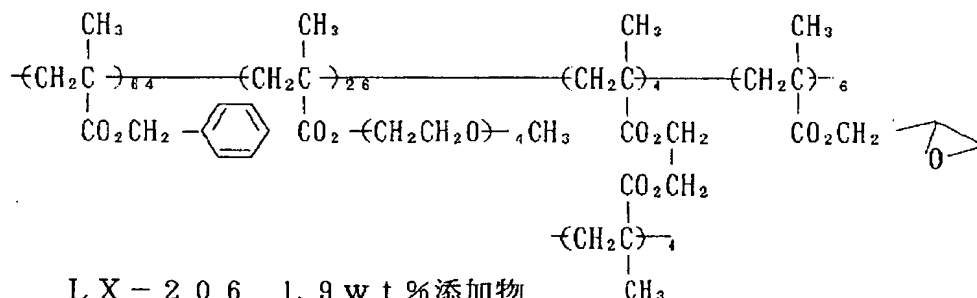


P - 3 5



平均粒子径 110 nm のラテックス

P - 3 6



LX-206 1.9 wt %添加物

平均粒子径 154 nm のラテックス

P-37 P-36においてLX-206 5wt%添加物

平均粒子径 140 nm のラテックス

P-38 P-36においてJRR0561(日本合成ゴム社製)

5 w t %添加物、平均粒子径129 nmのラテックス

【0081】本発明のラテックスを重合した後前記多孔質膜上に塗布するが、塗布の方法としてはディップ塗布法、ローラー塗布法、カーテン塗布法、押し出し塗布法等の公知の塗布法が使用できる。また、多孔質膜の両面に塗布してもよい。

【0082】塗布後乾燥して、製膜を行うがそのときの 40
温度としては多孔質膜の孔をふさがない温度で行うことが好ましい。例えば、ポリプロピレン製膜の場合、好ましくは50℃以上120℃以下であり、更に好ましくは60℃以上100℃以下である。

【００８３】乾燥時間としては１時間以上２４０時間以下が好ましく、更に好ましくは１時間以上１００時間以下であり、特に好ましくは５時間以上５０時間以下である。

【0084】塗布厚として、乾燥時塗布したポリマーの厚さが片面につき1ミクロン以上100ミクロン以下で 50

あることが好ましく、更に好ましくは1ミクロン以上50ミクロン以下であることであり、特に好ましくは1ミクロン以上25ミクロン以下である。

【0085】また、製膜後界面活性剤、重合開始剤を除く目的で膜を洗浄することが好ましい。洗浄溶媒としては水、有機溶媒いずれも用いることができる。具体的には水、メタノール、エタノール、アセトン、ジメトキシエタンなどである。

【００８６】本発明の用いられる負極材料は酸化物、および／またはカルコゲナイドである。

【0087】特に非晶質酸化物、および／またはカルコゲナイドがこのましい。ここで言う非晶質とはCuK α 線を用いたX線回折法で2 θ 値で20°から40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2 θ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も

強い強度が、 2θ 値で 20° 以上 40° 以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下であり、特に好ましくは5倍以下であり、最も好ましくは、結晶性の回折線を有さないことである。

【0088】本発明では中でも半金属元素の非晶質酸化物、および／またはカルコゲナイドが好ましく、周期律表第13(IIIB)族～15(VB)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化



(式中、 M^1 は、Al、B、P、Geから選ばれる少なくとも一種以上の元素、 M^2 は周期律表第1(IA)族元素、第2(IIA)族元素、第3(IIIA)族元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種以上の元素を表し、 a は0.2以上2以下の数字、 b は0.01以上1以下の数字で $0.2 < a + b < 2$ 、 s は1以上6以下の数字を表す)で示される非晶質酸化物であることが好ましい。

【0091】Snを主体とする非晶質酸化物、および一般式(1)で示される非晶質酸化物としてはたとえば次の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Rb}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.02}\text{O}_{3.83}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.3}\text{Ba}_{0.08}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_{3.26}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.28}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.7}$ 、 $\text{SnAl}_{0.5}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.06}\text{O}_{3.07}$ 、 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.14}\text{O}_{3.03}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPBa}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{SnPK}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPK}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnPCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.53}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}$

*【0089】例えば、 Ga_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 、 SnSiO_3 、 GeS 、 GeS_2 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 、 SnSiS_3 などが好ましい。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば Li_2GeO_3 、 Li_2SnO_2 であつてもよい。

【0090】本発明においてはSnを主体とする非晶質酸化物がさらに好ましく、中でも一般式(6)



$0.08\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.54}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Li}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{3.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.34}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.05}\text{O}_{4.23}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.5}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Ba}_{0.08}\text{F}_{0.08}\text{O}_{3.64}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.6}\text{Mg}_{0.04}\text{Ba}_{0.04}\text{O}_{3.68}$ 、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{Ba}_{0.08}\text{O}_{3.58}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{O}_{3.3}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{3.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.3}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{3.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.45}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.6}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.9}$ 、 $\text{Sn}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.3}\text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.2}\text{PK}_{0.2}\text{O}_{4.4}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PK}_{0.1}\text{O}_{4.65}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{O}_{4.63}$ 、 $\text{Sn}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{PCs}_{0.05}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.2}\text{O}_{4.63}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnSi}_{0.4}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.4}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.30}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.3}\text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.7}$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.6}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.85}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{SnSi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.3}\text{B}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ba}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{O}_{3.35}$ 、

35

$\text{Sn}_{0.9} \text{Mn}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2} \text{Mn}_{0.8} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.7} \text{Pb}_{0.3} \text{Ca}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{Sn}_{0.2} \text{Ge}_{0.8} \text{Ba}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{O}_{3.35}$ *

$$\text{SnGe}_c \text{M}^3_d \text{M}^4_e \text{O}_t$$

(式中、 M^3 は、Al、P、Bから選ばれる少なくとも一種以上の元素、 M^4 は周期律表第1 (IA) 族元素、第2 (IIA) 族元素、第3 (IIIA) 族元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種以上の元素を表し、cは0.001以上1以下の数字、dは0.2以上2以下の数字、eは0.01以上1以下の数字、tは1.3以上7以下の数字を表す) で示される非晶質酸化物であることが一層好ましい。

【0092】SnおよびGeを主体とする非晶質酸化物、および一般式(7)で示される非晶質酸化物としては、たとえば次の化合物が挙げられるが本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0093】Geが4価の化合物としては、 $\text{SnGe}_{0.001} \text{P}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{K}_{0.5} \text{O}_{0.65}$ 、 $\text{SnGe}_{0.02} \text{P}_{0.3} \text{K}_{0.1} \text{O}_{1.84}$ 、 $\text{SnGe}_{0.02} \text{P}_{0.15} \text{B}_{0.15} \text{K}_{0.1} \text{O}_{1.69}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05} \text{P}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.5}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05} \text{P}_{0.8} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.15}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05} \text{P}_{0.6} \text{B}_{0.3} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.8}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.05} \text{K}_{0.05} \text{O}_{3.15}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.9} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.5}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.7} \text{B}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{3.3}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Ba}_{0.05} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.3}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Pb}_{0.05} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.3}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.05} \text{K}_{0.15} \text{O}_{3.325}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.2} \text{K}_{0.05} \text{O}_{3.425}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.01} \text{O}_{3.201}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Al}_{0.05} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.425}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{Li}_{0.1} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Na}_{0.1} \text{O}_{3.205}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{Ca}_{0.05} \text{O}_{3.275}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{F}_{0.1} \text{O}_{3.25}$ 、S※

$$\text{SnGe}_f \text{Si}_g \text{M}^3_h \text{M}^4_i \text{O}_u$$

(式中、 M^3 は、Al、P、Bから選ばれる少なくとも一種以上の元素、 M^4 は周期律表第1 (IA) 族元素、第2 (IIA) 族元素、第3 (IIIA) 族元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種以上の元素を表し、fは0.001以上1以下の数字、gは0.001以上2以下の数字、hは0.2以上2以下の数字、iは0.01以上1以下の数字、uは1.3以上11以下の数字を表す) で示される非晶質酸化物であることがさらに好ましい。

【0095】Sn、GeおよびSiを主体とする非晶質酸化物、および一般式(8)で示される非晶質酸化物としては、たとえば次の化合物が挙げられるが本発明はこれらに限定されるわけではない。 $\text{SnGe}_{0.001} \text{SiP}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{K}_{0.5} \text{O}_{3.65}$ 、 $\text{SnGe}_{0.02} \text{Si}_{0.7} \text{P}_{0.3} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.24}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{K}$

36

*本発明においては、さらにはSnおよびGeを主体とする非晶質酸化物がさらに好ましく、中でも一般式(7)

(7)

※ $\text{nGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{K}_{0.1} \text{Sc}_{0.02} \text{O}_{3.28}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Y}_{0.01} \text{O}_{3.365}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Al}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.4}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Rb}_{0.1} \text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Al}_{0.05} \text{O}_{3.475}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.35} \text{B}_{0.35} \text{Mg}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.85}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnGe}_{0.2} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{SnGe}_{0.01} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.97}$ 、 $\text{SnGe}_{0.001} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.952}$ 、 $\text{SnGe}_{0.02} \text{P}_{0.45} \text{B}_{0.45} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.09}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{1.0} \text{Mg}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.95}$ 、 $\text{SnGe}_{0.5} \text{P}_{0.7} \text{B}_{0.8} \text{K}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{5.25}$ 、 $\text{SnGe}_{0.8} \text{P}_{0.9} \text{B}_{0.9} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{6.65}$ 、 $\text{SnGe}_{1.0} \text{P}_{1.0} \text{B}_{1.0} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{7.05}$ 、 $\text{SnGe}_{1.3} \text{P}_{1.0} \text{B}_{1.0} \text{K}_{0.2} \text{O}_{8.7}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.4} \text{B}_{0.6} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{3.05}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.05} \text{K}_{0.05} \text{O}_{3.25}$ 、 $\text{SnGe}_{0.2} \text{P}_{0.7} \text{B}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{3.5}$ 、 $\text{SnGe}_{0.2} \text{P}_{1.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{4.2}$ 、 $\text{SnGe}_{0.2} \text{P}_{0.7} \text{B}_{0.4} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{3.9}$ 、 $\text{SnGe}_{0.5} \text{P}_{0.7} \text{B}_{0.8} \text{K}_{0.2} \text{Mg}_{0.2} \text{O}_{5.25}$ 、 $\text{SnGe}_{0.6} \text{P}_{0.8} \text{B}_{0.8} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{5.45}$ 、 $\text{SnGe}_{0.7} \text{P}_{1.8} \text{K}_{0.2} \text{O}_7$ 、 $\text{SnGe}_{0.8} \text{P}_{0.9} \text{B}_{0.9} \text{K}_{0.2} \text{Mg}_{0.4} \text{O}_{6.7}$ 、 $\text{SnGe}_1 \text{P}_{0.4} \text{As}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{O}_{4.45}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{O}_{1.2}$ 、 $\text{SnGe}_{0.3} \text{O}_{1.6}$ 、 $\text{SnGe}_{0.5} \text{O}_{2.0}$ 、 $\text{SnGe}_{0.8} \text{O}_{2.6}$ 、 SnGeO_3 、 $\text{SnGe}_{1.3} \text{O}_{3.6}$ 等を挙げることができる。

【0094】本発明においては、またSn、GeおよびSiを主体とする非晶質酸化物も好ましく用いることができ、中でも一般式(8)

(8)

$0.1 \text{O}_{3.1}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.6} \text{B}_{0.3} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{4.0}$ 、 $\text{SnGe}_{0.05} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.05} \text{K}_{0.05} \text{O}_{3.35}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.9} \text{K}_{0.1} \text{O}_{4.1}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.55}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Al}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.0}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.05} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Pb}_{0.05} \text{K}_{0.1} \text{O}_{2.4}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.05} \text{K}_{0.15} \text{O}_{3.525}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.2} \text{K}_{0.05} \text{O}_{4.025}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.01} \text{O}_{3.401}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.05} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Al}_{0.05} \text{Mg}_{0.1} \text{K}_{0.1} \text{O}_{3.425}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.1} \text{O}_{3.495}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.5} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{Li}_{0.1} \text{O}_{4.35}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Na}_{0.1} \text{O}_{3.805}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{Si}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{B}_{0.5} \text{Rb}$

$0.1 \text{ O}_{3.405}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.2} \text{ P}_{0.5} \text{ B}_{0.5} \text{ K}$
 $0.1 \text{ Ca}_{0.05} \text{ O}_{3.675}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.01} \text{ P}_{0.5} \text{ B}$
 $0.5 \text{ Mg}_{0.1} \text{ K}_{0.1} \text{ F}_{0.1} \text{ O}_{3.27}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}$
 $0.02 \text{ P}_{0.5} \text{ B}_{0.5} \text{ K}_{0.1} \text{ Sc}_{0.02} \text{ O}_{3.32}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1}$
 $\text{Si}_{0.2} \text{ P}_{0.5} \text{ B}_{0.5} \text{ Mg}_{0.1} \text{ K}_{0.1} \text{ Y}_{0.01} \text{ O}_{3.765}$ 、
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.5} \text{ P}_{0.2} \text{ B}_{0.3} \text{ Al}_{0.1} \text{ O}_{3.3}$ 、 S
 $\text{nGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.5} \text{ B}_{0.2} \text{ Mg}_{0.1} \text{ Al}_{0.1} \text{ O}_{2.75}$ 、 S
 $\text{nGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.1} \text{ B}_{0.5} \text{ Al}_{0.1} \text{ K}_{0.1} \text{ O}_{3.6}$ 、 Sn
 $\text{Ge}_{0.1} \text{ Si}_{0.2} \text{ P}_{0.5} \text{ B}_{0.5} \text{ Ba}_{0.05} \text{ K}_{0.1} \text{ O}_{3.3}$ 、
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.05} \text{ P}_{0.5} \text{ B}_{0.5} \text{ Cs}_{0.1} \text{ O}_{3.26}$ 、
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.2} \text{ P}_{0.5} \text{ B}_{0.5} \text{ Mg}_{0.01} \text{ O}_{3.25}$ 、 Sn
 $\text{Ge}_{0.2} \text{ Si}_{0.3} \text{ P}_{0.1} \text{ B}_{0.1} \text{ Mg}_{0.5} \text{ K}_{0.5} \text{ O}_{3.15}$ 、
 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.7} \text{ P}_{0.1} \text{ B}_{0.1} \text{ K}_{0.5} \text{ O}_{3.25}$ 、 Sn
 $\text{Ge}_{0.1} \text{ Si}_{0.4} \text{ P}_{0.35} \text{ B}_{0.35} \text{ Mg}_{0.2} \text{ K}_{0.1} \text{ O}_{3.65}$ 、
 $\text{SnGe}_{0.2} \text{ Si}_{0.3} \text{ P}_{0.45} \text{ B}_{0.45} \text{ Mg}_{0.1} \text{ K}_{0.1} \text{ O}$
 3.95 、 $\text{SnGe}_{0.01} \text{ Si}_{0.2} \text{ P}_{0.45} \text{ B}_{0.45} \text{ Mg}_{0.1} \text{ K}$
 $0.1 \text{ O}_{2.77}$ 、 $\text{SnGe}_{0.001} \text{ Si}_{0.3} \text{ P}_{0.45} \text{ B}_{0.45} \text{ Mg}$
 $0.1 \text{ K}_{0.1} \text{ O}_{3.552}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.5} \text{ P}_{1.0} \text{ Mg}$
 $0.2 \text{ K}_{0.1} \text{ O}_{4.95}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.01} \text{ P}_{0.6} \text{ B}_{0.6}$
 $\text{K}_{0.1} \text{ Mg}_{0.01} \text{ O}_{3.68}$ 、 $\text{SnGe}_{0.5} \text{ Si}_{0.2} \text{ P}_{0.7} \text{ B}$
 $0.8 \text{ K}_{0.2} \text{ Mg}_{0.2} \text{ O}_{5.65}$ 、 $\text{SnGe}_{1.0} \text{ Si}_{0.001} \text{ P}$
 $1.0 \text{ B}_{1.0} \text{ Cs}_{0.1} \text{ O}_{7.052}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.1} \text{ P}$
 $0.4 \text{ B}_{0.6} \text{ Cs}_{0.1} \text{ O}_{3.25}$ 、 $\text{SnGe}_{0.1} \text{ Si}_{0.2} \text{ P}$
 $0.5 \text{ B}_{0.5} \text{ Cs}_{0.05} \text{ K}_{0.05} \text{ O}_{3.65}$ 、 $\text{SnGe}_{0.2} \text{ Si}$
 $0.3 \text{ P}_{0.7} \text{ B}_{0.2} \text{ K}_{0.1} \text{ Mg}_{0.1} \text{ O}_{4.1}$ 、 $\text{SnGe}_{0.2}$
 $\text{Si}_{0.1} \text{ P}_{0.5} \text{ B}_{0.5} \text{ Mg}_{0.1} \text{ K}_{0.1} \text{ O}_{3.75}$ 、 SnGe
 $0.2 \text{ Si}_{0.5} \text{ P}_{1.1} \text{ K}_{0.1} \text{ O}_{5.2}$ 、 $\text{SnGe}_{0.5} \text{ Si}$
 $0.3 \text{ P}_{0.7} \text{ B}_{0.8} \text{ K}_{0.2} \text{ Mg}_{0.2} \text{ O}_{5.85}$ 、 $\text{SnGe}_1 \text{ S}$
 $i_{1.2} \text{ P}_{0.4} \text{ As}_{0.1} \text{ B}_{0.1} \text{ K}_{0.1} \text{ Mg}_{0.1} \text{ O}_{6.85}$ 、 S
 $\text{nGe}_{0.1} \text{ Si}_{1.7} \text{ O}_{4.6}$ 、 $\text{SnGe}_{0.3} \text{ Si}_{2.0} \text{ O}$
 5.6 、 $\text{SnGe}_{0.5} \text{ Si}_{1.5} \text{ O}_5$ 、 $\text{SnGe}_{0.8} \text{ Si}$
 $1.2 \text{ O}_{4.0}$ 、 $\text{SnGeSi}_2 \text{ O}_7$ 、 $\text{SnGe}_{1.3} \text{ Si}$
 $1.8 \text{ O}_{7.2}$ 、 SnGeSiO_5

本発明の非晶質酸化物、および／またはカルコゲナイトは、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、それぞれ対応する元素の酸化物、カルコゲナイトあるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質酸化物、および／またはカルコゲナイトを得るのが好ましい。

【0096】焼成条件としては、昇温速度として昇温速度毎分5℃以上200℃以下であることが好ましく、かつ焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。且つ、下降温速度としては毎分2℃以上10℃以下であることが好ましい。

【0097】本発明における昇温速度とは「焼成温度(℃表示)の50%」から「焼成温度(℃表示)の80%」に達するまでの温度上昇の平均速度であり、本発明における降温速度とは「焼成温度(℃表示)の80%」

から「焼成温度(℃表示)の50%」に達するまでの温度降下の平均速度である。

【0098】降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

【0099】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0100】本発明に用いられる負極材料の平均粒子サイズは0.1～60μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0101】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0102】本発明の負極材料には各種元素を含ませることができる。例えば、ランタノイド系金属(Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg)や、電子伝導性をあげる各種化合物(例えば、Sb、In、Nbの化合物)のドーパントを含んでもよい。添加する化合物の量は0～5mol%が好ましい。以下、本発明の含水溶液にて洗浄された負極材料を用いて、非水二次電池を作るための他の材料と製造方法について詳述する。

【0103】本発明で用いられる酸化物の正極活物質あるいは含水溶液にて洗浄された負極材料の表面を、用いられる正極活物質や負極材料と異なる化学式を持つ酸化物で被覆することができる。この表面酸化物は、酸性にもアルカリ性にも溶解する化合物を含む酸化物が好ましい。さらに電子伝導性の高い金属酸化物が好ましい。

【0104】例えば、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO

、 In_2O_3 、 ZnO など、またはこれらの酸化物にドーパント（例えば、酸化物では原子価の異なる金属、ハロゲン元素など）を含ませることが好ましい。特に好ましくは、 SiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 PbO_2 である。これらの表面処理に使用される金属酸化物の量は、該正極活物質・負極材料当たり、0.1～10重量%が好ましく、0.2～5重量%が特に好ましく、0.3～3重量%が最も好ましい。

【0105】また、このほかに、正極活物質や含水溶液にて洗浄された負極材料の表面を改質することができ、例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサイドなどにより処理することが挙げられる。

【0106】本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物でも良いが、特にリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物が挙げられる。またリチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第1（IA）族、第2（IIA）族の元素）、および／またはAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

【0107】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。

【0108】本発明で用いられる特に好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。

【0109】本発明で用いられる特に好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質とは、 Li_xQO_y （ここでQは主として、その少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V、Feを含む遷移金属）、 $x=0.02\sim1.2$ 、 $y=1.4\sim3$ ）であることが好ましい。Qとしては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

【0110】本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_g\text{Ni}_{1-g}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_z$ （ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $g=0.1\sim0.9$ 、 $f=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$ ）の組み合わせであり、これらの場合に高い放電電圧、高容量で充放電サイクル特性の優れた非水二次電池を得ることができる。

9、 $f=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$ ）が挙げられる。ここで、上記のx値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0111】正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば250～2000℃が好ましく、特に350～1500℃が好ましい。焼成に際しては250～900℃で仮焼する事が好ましい。焼成時間としては1～72時間が好ましく、更に好ましくは2～20時間である。また、原料の混合法は乾式でも湿式でもよい。また、焼成後に200℃～900℃でアニールしてもよい。

【0112】焼成ガス雰囲気は特に限定されず酸化雰囲気、還元雰囲気いずれもとることができる。たとえば空气中、あるいは酸素濃度を任意の割合に調製したガス、あるいは水素、一酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等が挙げられる。

【0113】本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属化合物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属化合物と反応させることにより合成する方法が好ましい。

【0114】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1～50μmが好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01～50m²/gが好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0115】所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

【0116】本発明に用いられる含水溶液にて洗浄された負極材料と正極活物質との組み合わせは、含水溶液にて洗浄された非晶質酸化物、および／またはカルコゲナイドと Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_g\text{Ni}_{1-g}\text{O}_2$ 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、または $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_z$ （ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $g=0.1\sim0.9$ 、 $f=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$ ）の組み合わせであり、これらの場合に高い放電電圧、高容量で充放電サイクル特性の優れた非水二次電池を得ることができる。

【0117】本発明の含水溶液にて洗浄された負極材料へのリチウム挿入の当量は3～10当量になっており、

この当量に合わせて正極活物質との使用量比率を決める。この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。リチウム供給源が正極活物質以外では（例えば、リチウム金属や合金、ブチルリチウムなど）、水溶液にて洗浄された負極材料のリチウム放出当量に合わせて正極活物質の使用量を決める。このときも、この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。

【0118】本発明に併せて用いることができる負極材料としては、リチウム、リチウムと合金可能な金属（例えば、Al、Al-Mn、Al-Mg、Al-Sn、Al-In、Al-Cdなど）およびリチウム合金（Li-Al、Li-Al-Mn、Li-Al-Mg、Li-Al-Sn、Li-Al-In、Li-Al-Cdなど）やリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物が挙げられる。

【0119】上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、本発明で用いる負極材料にリチウムを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0120】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148, 554号）など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20, 971号）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15重量%が特に好ましい。

【0121】結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0122】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0123】本発明の含水溶液にて洗浄された負極材料を非水二次電池系において使用するに当たっては、本発明の化合物を含む水分分散剤ペーストを集電体上に塗布・乾燥し、かつ該水分分散剤ペーストのpHが5以上10未満、さらには6以上9未満であることが好ましい。また、該水分分散ペーストの温度を5℃以上80℃未満に保ち、かつペーストの調製後7日以内に集電体上への塗布を行うことが好ましい。

【0124】また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ピリジン（特開昭49-108, 525号）、トリエチルフォスファイト（特開昭47-4, 376号）、トリエタノールアミン（特開昭52-72, 425号）、環状エーテル（特開昭57-152, 684号）、エチレンジアミン（特開昭58-87, 777号）、n-グライム（特開昭58-87, 778号）、ヘキサリン酸トリアミド（特開昭58-87, 779号）、ニトロベンゼン誘導体（特開昭58-214, 281号）、硫黄（特開昭59-8, 280号）、キノンイミン染料（特開昭59-68, 184号）、N-置換オキサゾリジノンとN, N'-置換イミダゾリジノン（特開昭59-154, 778号）、エチレングリコールジアルキルエーテル（特開昭59-205, 167号）、四級アンモニウム塩（特開昭60-30, 065号）、ポリエチレングリコール（特開昭60-41, 773号）、ピロール（特開昭60-79, 677号）、2-メトキシエタノール（特開昭60-89, 075号）、AlCl₃（特開昭61-88, 466号）、導電性ポリマー電極活物質のモノマー（特開昭61-161, 673号）、トリエチレンホスホルアミド（特開昭61-208, 758号）、トリアルキルホスフィン（特開昭62-80, 976号）、モルフォリン（特開昭62-80, 977号）、カルボニル基を持つアリール化合物（特開昭62-86, 673号）、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン（特開昭62-217, 575号）、二環性の三級アミン（特開昭62-217, 578号）、オイル（特開昭62-287, 580号）、四級ホスホニウム塩（特開昭63-121, 268号）、三級スルホニウム塩（特開昭63-121, 269号）などが挙げられる。

【0125】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる（特開昭48-36, 6

32号)。

【0126】また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる(特開昭59-134, 567号)。また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36, 633号)、電解液(特開昭57-124, 870号)を含ませる方法が知られている。

【0127】本発明の固体電解質はセパレーターと併用して使用することが可能である。本発明で用いられる多孔質膜としては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔または隙間のある材料が用いられる。更に安全性向上のためには、80℃以上で上記の隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが必要である。これらの隙間の閉塞温度は90℃以上、180℃以下である。

【0128】隙間の作り方は材料によって異なるが公知のいずれの方法であってもよい。多孔質フィルムの場合には、孔の形状は通常円形や楕円形で、大きさは0.05μmから30μmであり、0.1μmから20μmが好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合には、棒状や不定形の孔であってもよい。布の場合は隙間は繊維間の空隙であり織布不織布の作り方に依存する。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は20%から90%であり、35%から80%が好ましい。

【0129】本発明の多孔質膜の膜厚は、5μm以上100μm以下、より好ましくは10μm以上80μm以下の微多孔性のフィルム、織布、不織布などの布である。

【0130】本発明の多孔質膜は、エチレン成分を少なくとも20重量%含むものが好ましく、特に好ましいのは30%以上含むものである。エチレン以外の成分としては、プロピレン、ブテン、ヘキセン、フッ化エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アセタール化ビニルアルコールが挙げられ、プロピレンフッ化エチレンが特に好ましい。

【0131】微多孔性のフィルムはポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマーやエチレン-ブテン共重合ポリマーからなるものが好ましい。さらにポリエチレンとポリプロピレンポリエチレンとポリ4フッ化エチレンを混合溶解して作ったものも好ましい。

【0132】不織布や織布は、糸の径が0.1μmから5μmで、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルペンテン共重合ポリマー、ポリプロピレン、ポリ4フッ化エチレン繊維からなるものが好ましい。

【0133】これらの多孔質膜は、単一の材料であっても、複合材料であってもよい。特に孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層

したもの、微多孔フィルムと不織布、微多孔フィルムと織布、不織布と紙など異なる形態の材料を複合したものが特に好ましい。

【0134】本発明の多孔質膜は、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維や、二酸化珪素、ゼオライト、アルミナやタルクなどの無機物の粒子を含んでいてもよい。さらに空隙や表面を界面活性剤で処理して親水化したものでもよい。

【0135】正・負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。

【0136】特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが用いられる。

【0137】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、扁平、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。

【0138】例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。その中でもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。

【0139】また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000μmが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0140】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は0.1～50m/分が好ましく、プレス温度は室温～200℃が好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比は、0.9～1.1が好ましく、0.95～1.0が特に好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。

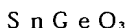
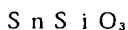
【0141】正・負の電極シートをセパレーターを介して重ね合わせた後、それらのシートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続した後、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。

【0142】また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガasket亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。

【0143】また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤あるいは電解質に含ませることができる。内圧を上げる為に用いられる化合物の例としては、Li₂CO₃、LiHCO₃、Na₂CO₃、NaHCO₃、CaCO₃、MgCO₃などの炭酸塩などを挙げることが出来る。

【0144】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。

【0145】キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザ*



*ー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0146】本発明の非水二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用品、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0147】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0148】負極活物質合成例ー1

ピロリン酸錫10.3g、一酸化錫6.7g、三酸化二硼素1.7g、炭酸カリウム0.69g、酸化マグネシウム0.4g、二酸化ゲルマニウム1.0gを乾式混合し、アルミナ製するつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1100℃まで昇温した。1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、SnGe_{0.1}B_{0.5}P_{0.5}Mg_{0.1}K_{0.1}O_{3.35}を得た。該化合物を粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径7.0μmの粉末を得た（化合物1-1）。これはCuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。

【0149】同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し以下に示す化合物を合成した。尚、GeSについては、試薬としてのGeSを1200℃にまで昇温し、1200℃で5時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して非晶質GeSを得た。

(1-2)

(1-3)

(1-4)

47

SnGeSiO_5	(1-5)
$\text{SnSi}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{B}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.1}$	(1-6)
$\text{SnSi}_{0.5}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.55}$	(1-7)
$\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.7}$	(1-8)
$\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Mg}_{0.1}\text{F}_{0.14}\text{O}_{3.03}$	(1-9)
$\text{SnAl}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.65}$	(1-10)
$\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{3.25}$	(1-11)
$\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Rb}_{0.1}\text{O}_{3.25}$	(1-12)
$\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.35}\text{B}_{0.35}\text{Mg}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	(1-13)
$\text{SnGe}_{0.1}\text{P}_{0.45}\text{B}_{0.45}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.05}$	(1-14)
$\text{SnGe}_{0.01}\text{P}_{0.45}\text{B}_{0.45}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{2.97}$	(1-15)
$\text{SnGe}_{0.001}\text{P}_{0.45}\text{B}_{0.45}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{2.952}$	(1-16)
$\text{SnGe}_{0.02}\text{P}_{0.45}\text{B}_{0.45}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.09}$	(1-17)
$\text{SnGe}_{0.5}\text{P}_{0.7}\text{B}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{5.25}$	(1-18)
$\text{SnGe}_{0.8}\text{P}_{0.9}\text{B}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{5.65}$	(1-19)
$\text{SnGe}_{1.0}\text{P}_{1.0}\text{B}_{1.0}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{7.05}$	(1-20)
$\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.2}\text{B}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.3}$	(1-21)
$\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.75}$	(1-22)
$\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3.25}$	(1-23)
$\text{SnGe}_{0.2}\text{Si}_{0.3}\text{P}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{Mg}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{O}_{3.15}$	(1-24)
$\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{K}_{0.5}\text{O}_{3.25}$	(1-25)
$\text{SnGe}_{0.01}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{0.45}\text{B}_{0.45}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{2.77}$	(1-26)
$\text{SnGe}_{0.001}\text{Si}_{0.3}\text{P}_{0.45}\text{B}_{0.45}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_{3.552}$	(1-27)
$\text{SnGe}_{0.1}\text{Si}_{0.01}\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.6}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{3.69}$	(1-28)
$\text{SnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{0.7}\text{B}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{5.65}$	(1-29)
$\text{SnGe}_{1.0}\text{Si}_{0.001}\text{P}_{1.0}\text{B}_{1.0}\text{Cs}_{0.1}\text{O}_{7.052}$	(1-30)

負極電極作成例

負極材料として、前述の化合物(1-1)を用いて、酸素を20%含む雰囲気下で50度、100度、200度、300度、400度、500度、600度で回転炉を用いて攪拌しながら2時間加熱しそれらを88重量%、鱗片状黒鉛6重量%、更に結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物を4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%および酢酸リチウム1重量%を加え、水を媒体として混練してスラリーを作製した。該スラリーを厚さ18 μm の銅箔の両面に、エクストルージョン法により塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型し、所定の幅、長さで切断して帯状の負極シートを作製した。負極シートの厚みは78 μm であった。

【0150】正極電極作成例

正極材料として、 LiCoO_2 を87重量%、鱗片状黒鉛6重量%、アセチレンブラック3重量%、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面に上記と同じ方法で塗布、乾燥、プレス、切断した。そして、厚み250 μm の帯状正極シートを作製した。正極活物質として、(ア) LiCoO_2 の替わりに、(イ) LiNiO_2 、(ウ) LiMnO_2 、(エ) LiMn_2O_4 を用いたものも作成した。活

48

物質はおの市の市販品を用いた。

【0151】高分子固体電解質合成例-1

前述の化合物A-1、B-3、C-1、D-1を重量比にて50/40/5/5合計50gとして混合し、モノマー1gに対して酢酸エチル3ml、 LiBF_4 0.2g、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)10mgを添加し均一溶液とした。本溶液を前記負極電極上に塗布し、60℃にて5時間乾燥した。片面乾燥後、反対面に対しても同様の操作を行い、片面につき5 μm の固体電解質薄膜を得た(N-1)。

【0152】同様の操作を正極電極上に行い、固体電解質膜が塗着した複合膜を得た。

高分子固体電解質合成例-2

前述の化合物A-12、B-4、C-6、D-1を重量比にて40/50/10で混合したモノマー1gに対して酢酸エチル3ml、 LiBF_4 0.2g、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)10mgを添加し均一溶液とした。本溶液を厚さ25 μm のポリプロピレン製多孔質膜(空孔率50%)上に塗布し、60℃にて5時間乾燥し、孔中に高分子固体電解質が充填されたセパレーターを得た(N-3)。

【0153】高分子固体電解質合成例-3

前述の化合物A-12、B-10、C-8、D-1をモル比にて70/20/5/5混合したモノマー1gに対

して酢酸エチル 3 ml、 LiBF_4 0.2 g を添加し均一溶液とした。本溶液を厚さ 25 μm のポリプロピレン製多孔質膜（空孔率 50%）上に塗布し、電子線を照射し、孔中に高分子固体電解質が充填されたセパレーターを得た（N-4）。

【0154】ラテックス合成例

（前述の化合物 P-11 の合成）攪拌装置と冷却管を取り付けた 1 リットルの三つ口フラスコ中にアリル-N-メチルナトリウムタウライド 2.0 g と N-メチロールアクリルアミド 2.7 g、蒸留水 480 ml を入れ、窒素気流下で 80℃ に加熱し攪拌した。この溶液に過硫酸カリウム 0.3 g を加え、5 分攪拌を続けた後、別途調整しておいたモノマー溶液（メタクリル酸メチル 30 g、メタクリル酸 PEO エステル（M-90G、新中村化学）22 g、エチレングリコールジメタクリレート 5.5 g）を一時間かけて滴下した。滴下終了後に過硫酸カリウム 0.2 g を加え 3 時間反応を続けた。反応液を室温まで冷却した後、得られたラテックス液を 10 ミクロンのポアサイズの濾紙で濾過して化合物 P-11 ラテックス液 538 g を得た（固形分収率は 92.5% であった）。

【0155】同様にして化合物 P-12～P-17 を合成した。

（化合物 P-18 の合成）P-11 を合成したのと同じ装置で、ドデシルジーフェニルエーテルジー硫酸ナトリウム（40% 水溶液）1.7 ml、蒸留水 450 ml、N-メチロールアクリルアミド 3 g を入れ、窒素気流下で 60℃ に加熱し攪拌した。この溶液に 2 規定アンモニア水 1.5 ml、0.01 規定硫酸第一鉄 3.8 ml を添加し 10 分攪拌し、別途調整しておいたモノマー溶液（ベンジルメタクリレート 50 g、メタクリル酸 PEO エステル（M-90G、新中村化学）56 g、エチレングリコールジメタクリレート 3.5 g）を添加した。続いて過硫酸カリウム 0.2 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.08 g を加え 2 時間反応を行い、更に過硫酸カリウム 0.2 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.08 g を加え 3 時間反応を続けた。反応液を室温まで冷却した後、得られたラテックス液を 10 ミクロンのポアサイズの濾紙で濾過して化合物 P-18 ラテックス液 520 g を得た（固形分収率は 91.5% であった）。

【0156】同様にして化合物 P-19～P-28 を合成した。

（化合物 P-29 の合成）P-11 を合成したのと同じ装置で、ドデシルジーフェニルエーテルジー硫酸ナトリウム（40% 水溶液）1.7 ml、蒸留水 450 ml を入れ、窒素気流下で 60℃ に加熱し攪拌した。この溶液に別途調整しておいたモノマー溶液（ベンジルメタクリレート 50 g、メタクリル酸 PEO エステル（M-20G、新中村化学）22 g、エチレングリコールジメタクリレート 3.5 g、グリシジルメタクリレート

3.8 g）を添加した。続いて過硫酸カリウム 0.2 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.08 g を加え 2 時間反応を行い、更に過硫酸カリウム 0.2 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.08 g を加え 3 時間反応を続けた。反応液を室温まで冷却した後、得られたラテックス液を 10 ミクロンのポアサイズの濾紙で濾過して化合物 P-29 ラテックス液 528 g を得た（固形分収率は 94.5% であった）。

【0157】同様にして化合物 P-30～P-35 を合成した。

（化合物 P-36 の合成）P-11 を合成したのと同じ装置で、ドデシルジーフェニルエーテルジー硫酸ナトリウム（40% 水溶液）1.7 ml、蒸留水 450 ml を入れ、窒素気流下で 60℃ に加熱し攪拌した。この溶液にスチレン-ブタジエンラテックス 10 ml（Nipol LX-206、日本ゼオン社製）を添加した。次に別途調整しておいたモノマー溶液（ベンジルメタクリレート 50 g、メタクリル酸 PEO エステル（M-40G、新中村化学）30 g、エチレングリコールジメタクリレート 3.5 g、グリシジルメタクリレート 3.8 g）を添加した。続いて過硫酸カリウム 0.2 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.08 g を加え 2 時間反応を行い、更に過硫酸カリウム 0.2 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.08 g を加え 3 時間反応を続けた。反応液を室温まで冷却した後、得られたラテックス液を 10 ミクロンのポアサイズの濾紙で濾過して化合物 P-36 ラテックス液 542 g を得た（固形分収率は 94% であった）。

【0158】同様にして化合物 P-37～P-38 を合成した。

（高分子固体電解質膜の作成）〔表 2〕に示す構成の高分子固体電解質膜 M-1～M-8 を作成した。

【0159】（コロナ放電表面処理多孔質膜を用いた高分子固体電解質膜 M-1 の作成）多孔質ポリプロピレンフィルム（商品名ジュラガード 2500、ダイセル化学（株））に 28 ml/min の処理スピードでエネルギー密度 1.8 J/cm² で処理した。このフィルム上に P-11 のラテックス溶液を 1 平方メートル当たり 40 ml 塗布した。次に、この塗布膜を 80℃ の恒温槽の中で 24 時間乾燥し、高分子固体電解質膜 M-1 を得た。水洗、乾燥後、ジュラガードを含む膜厚は 32 ミクロンであった。

【0160】同様にして高分子固体電解質膜 M-2～M-8 を作成した。用いたラテックス、塗布面（片面または両面）を表 2 に示す。

【0161】

【表 2】

膜No.	ラテックス	面
M-1	P-11	片面
M-2	P-11	両面
M-3	P-18	片面
M-4	P-18	両面
M-5	P-29	片面
M-6	P-29	両面
M-7	P-36	片面
M-8	P-37	両面

【0162】実施例-1

図1は、円筒型電池の断面を示す。

【0163】上記負極シートおよび正極シートのそれぞれ端部にそれぞれニッケル、アルミニウムのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空气中で230℃で30分脱水乾燥した。さらに、脱水乾燥済み正極シート(8)、微多孔性ポリエチレンフィルムセパレーター、脱水乾燥済み負極シート(9)および高分子固体電解質膜M-1(10)の順で積層し、これを巻き込み機で渦巻き状に巻回した。

【0164】この巻回体を、負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(11)に収納した。さらに、電解液としてエチレンカーボネート：ジ*

*エチレンカーボネート=2：8(重量)にLiPF₆を1mol/lの濃度で溶解させたものを電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋(12)をガスケット(13)を介してかしめて円筒型電池を作製した。なお、正極端子(12)は正極シート(8)と、電池缶(11)は負極シート(9)と予めリード端子により接続した。なお、(14)は安全弁である。本電池を500本作成し2.8Vまで充電した後、室温で1ヶ月放置し、電圧を測定した。2V以下に電圧が低下していたものはなかった。

【0165】実施例-2～16

実施例-1で用いた高分子固体電解質、正極、負極を表-3に示す組み合わせにて同様の試験を行った結果を表3に示す。

【0166】実施例-17

実施例-1で用いた高分子固体電解質M-1の代わりにジュラガード、負極シートの代わりにN-3を用いて試験を行ったが2V以下に電圧が低下していたものは0%であった。

【0167】実施例-18

実施例-1で用いた高分子固体電解質M-1の代わりにジュラガード、負極シートの代わりにN-4を用い、電解液は添加せず試験を行ったが2V以下に電圧が低下していたものは0%であった。

【0168】

【表3】

実施例No.	正 極	負 極	同体電解質膜	2 V 以下低下率(%)
1	LiCoO_2	1-1	M-1	0
2	LiCoO_2	1-2	M-2	0
3	LiCoO_2	1-2	M-3	0
4	LiCoO_2	1-6	M-4	0
5	LiCoO_2	1-10	M-1	0
6	LiCoO_2	1-10	M-4	0
7	LiCoO_2	1-10	M-5	0
8	LiCoO_2	1-11	M-6	0
9	LiCoO_2	1-23	M-7	0
10	LiCoO_2	1-23	M-8	0
11	LiNiO_2	1-2	M-1	0
12	LiMnO_2	1-1	M-1	0
13	LiMnO_2	1-10	M-1	0
14	LiMnO_2	1-10	M-4	0
15	LiMn_2O_4	1-1	M-1	0
16	LiMn_2O_4	1-10	M-6	0
比較例 1	LiCoO_2	1-1	M-1	2.6

【0169】比較例-1

実施例 1 において高分子固体電解質膜の代わりにジュラガードをもちいて電池を作成し、同様のテストを行った。2 V 以下に電圧が低下し、微少内部短絡を起こして 30 いたものは 13 本であった。

【0170】

【発明の効果】本発明のように、酸化物、および／またはカルコゲナイドである負極材料を用いた電池において固体電解質を用いると製品の得率を改善された非水二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

*

*【図 1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 8 正極シート
- 9 負極シート
- 10 セパレーター
- 11 電池缶
- 12 電池蓋
- 13 ガスケット
- 14 安全弁

【図1】

